

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-188952

(43)Date of publication of application : 21.07.1998

(51)Int.Cl. H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 08-349966

(71)Applicant : FUJI FILM SELLTEC KK

(22)Date of filing : 27.12.1996

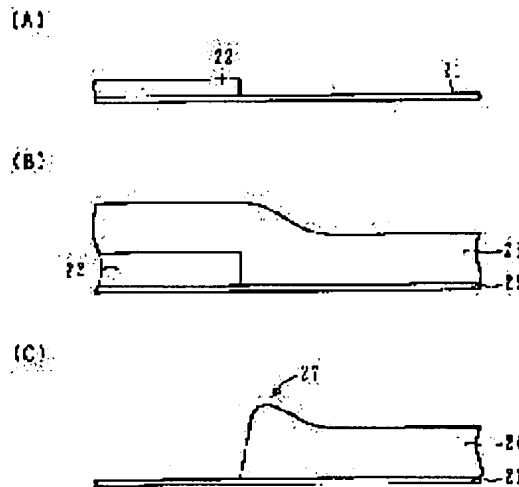
(72)Inventor : TANAKA MITSUTOSHI
AOZUKA YASUO
FUKUMURA KENICHI

(54) ELECTRODE FOR BATTERY AND BATTERY USING THE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the charge and discharge repeating characteristic of an electrode, and provide a battery having an excellent cycle characteristic by forming thickness of an end of an electrode mix layer larger than the mean thickness of the electrode mix layer without providing a projecting part.

SOLUTION: From points of easiness of manufacture and control of thickness accuracy, an adhesive tape 22 is stuck onto a collector 21 of an electrode so as to increase the thickness of an end of a mix layer of a rectangular electrode (A). Electrode mix 22 is applied thereon, and after drying it, the adhesive tape 22 is peeled together with the mix 23 provided thereon (B). As a result, an electrode mix layer 24 to be obtained has a part 27, of which thickness is larger than the mean thickness of the electrode mix layer 24 (C). Maximum thickness of the thick part 27 of this end is increased at 2-25% in relation to the mean thickness of the electrode mix layer 24. Thickness can be adjusted by adjusting thickness of the tape 22. In this case, the part 27 is desirably not provided with a projecting part at an acute angle, and in the case where a projecting part is generated, it is mechanically scraped.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-188952

(43) 公開日 平成10年(1998) 7 月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

4/58

4/58

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平8-349966

(22) 出願日

平成8年(1996)12月27日

(71) 出願人 596148593

富士フイルムセルテック株式会社

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

(72) 発明者 田中 光利

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

富士フイルムセルテック株式会社内

(72) 発明者 青塚 康生

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

富士フイルムセルテック株式会社内

(72) 発明者 福村 研一

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

富士フイルムセルテック株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎 (外2名)

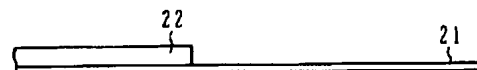
(54) 【発明の名称】 電池用電極とこれを用いた電池

(57) 【要約】

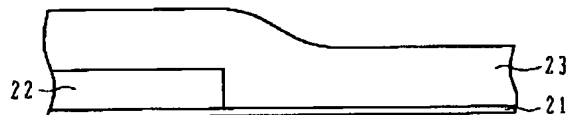
【課題】 繰り返し充放電特性の優れた電極とこれらを用いた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 集電体(21)上に少なくとも1層の電極合剤層(24)を有する矩形状の電極において、該電極合剤層の少なくとも一つの端部の最大厚みが電極合剤層の平均厚みよりも2%~25%厚く、かつ突起部を有さないことを特徴とする電池用の電極により解決された。

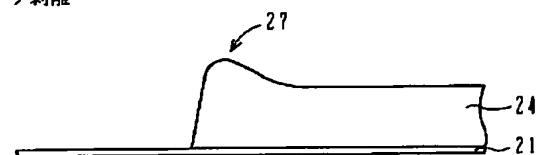
(A) テープ貼付



(B) 電極合剤塗布、乾燥



(C) テープ剥離



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 集電体上に少なくとも 1 層の電極合剤層を有する矩形形状の電極において、該電極合剤層の少なくとも一つの端部の最大厚みが電極合剤層の平均厚みよりも 2%～25% 厚く、かつ突起部を有さないことを特徴とする電池用の電極。

【請求項 2】 該電極合剤層の平均厚みより厚い部分のピーク位置と、電極合剤層の端との距離 L が 5 mm 以内であることを特徴とする請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】 該電極合剤層の断面を電極合剤層の端から垂直に立上り、平均厚みに等しい高さを有する長方形に近似したとき、端部で該長方形より外側にある電極合剤層の部分の面積 $S1$ は、端部で該長方形の内側に含まれ、電極合剤層のない部分の面積 $S2$ の 0.5 倍以上、5 倍以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の電極。

【請求項 4】 請求項 1 から 3 に記載の電極合剤層の端と前記集電体の表面の境界線が、矩形電極の長手方向に對しほぼ直角であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電極。

【請求項 5】 該電極合剤層の平均厚みが $30\ \mu\text{m}$ 以上、 $400\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電極。

【請求項 6】 該電極合剤層がリチウム電池用の正極合剤からなることを特徴とする請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】 該正極合剤が正極活物質として、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{V}_{2x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ （ここで $x=0.05\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $z=1.5\sim 5$ ）の化合物群から選ばれる少なくとも 1 種を有することを特徴とする請求項 6 に記載の電極。

【請求項 8】 請求項 1 から 7 のいずれかに記載の電極を用いた電池。

【請求項 9】 正極集電体上に正極合剤を塗布してなるシート状の正極、負極集電体上に負極合剤を塗布してなるシート状の負極、及び微多孔性のセパレーターを巻回してなる非水電解液二次電池であって、該正極と負極には請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電極であり、かつ正極合剤付着部の長さ及び幅が、負極合剤の付着部の長さ及び幅より小さいことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた電池性能を実現することが可能な電極に関し、特に繰り返し充放電特性の優れた電極とこれらを用いた非水電解液二次電池

に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化により、その電源として二次電池が多用されている。特に近年開発されたリチウム電池は、高容量で出力が大きいため、ポータブル機器用の電源として急速にその需要が伸びてきている。しかし、二次電池は充放電を繰り返すと、徐々に容量が低下することが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これらの事情に鑑みてなされたもので、電極端部は電位が高く、サイクルを経るとそれに起因して徐々に容量低下することをつきとめ本発明に至った。

【0004】 本発明の目的は、繰り返し充放電特性の優れた電極を提供すること、及びこれらの電極を用いたサイクル特性の優れた非水電解液二次電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、集電体上に少なくとも 1 層の電極合剤層を有する矩形形状の電極において、該電極合剤層の少なくとも一つの端部の最大厚みが電極合剤層の平均厚みよりも 2%～25% 厚く、かつ突起部を有さないことを特徴とする電極により解決された。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の好ましい形態には以下のものがあるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0007】 (1) 集電体上に少なくとも 1 層の電極合剤層を有する矩形形状の電極において、該電極合剤層の少なくとも一つの端部の最大厚みが電極合剤層の平均厚みよりも 2%～25% 厚く、かつ突起部を有さないことを特徴とする電池用の電極。

【0008】 (2) 該電極合剤層の平均厚みより厚い部分のピーク位置と、電極合剤層の端との距離 L が 5 mm 以内であることを特徴とする項 1 に記載の電極。

【0009】 (3) 該電極合剤層の平均厚みより厚い部分のピーク位置と、電極合剤層の端との距離 L が 2.5 mm 以内であることを特徴とする項 1 に記載の電極。

【0010】 (4) 該電極合剤層の断面を電極合剤層の端から垂直に立上り、平均厚みに等しい高さを有する長方形に近似したとき、端部で該長方形より外側にある電極合剤層の部分の面積 $S1$ は、端部で該長方形の内側に含まれ、電極合剤層のない部分の面積 $S2$ の 0.5 倍以上、5 倍以下であることを特徴とする項 2 または 3 に記載の電極。

【0011】 (5) 該電極合剤層の断面を長方形に近似したとき、端部で該長方形より外側にある部分かつ電極合剤層のある部分の面積 $S1$ は、該長方形の内側にある

部分かつ電極合剤層のない部分の面積 S_2 の0.8倍以上、1.2倍以下であることを特徴とする項2または3に記載の電極。

【0012】(6) 該電極合剤層のピーク部分の曲率(半径)が、電極合剤層の平均厚みを d とすると、 $(1/8) \times d$ 以上、 $4 \times d$ 以下であることを特徴とする項1から5に記載の電極。

【0013】(7) 該電極合剤層のピーク部分の曲率(半径)が、電極合剤層の平均厚みを d とすると、 $(1/2) \times d$ 以上、 d 以下であることを特徴とする項1から5に記載の電極。

【0014】(8) 該電極合剤層の端部と該集電体の表面の境界線が、矩形電極の長手方向に対しほぼ直角であることを特徴とする項1から7のいずれかに記載の電極。

【0015】(9) 該電極合剤層の端部が、電極合剤層の全幅の少なくとも $1/3$ の部分が電極合剤層の平均厚みよりも2%~25%厚く、かつ突起部を有さないことを特徴とする項1から7のいずれかに記載の電極。

【0016】(10) 該電極合剤層の平均厚みが $30 \mu\text{m}$ 以上、 $400 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする項1から9のいずれかに記載の電極。

【0017】(11) 該電極合剤層がリチウム電池用の正極合剤からなることを特徴とする項10に記載の電極。

【0018】(12) 該正極合剤が正極活物質として、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Co}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Ni}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{V}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Fe}_{2-b}\text{O}_2$ (ここで $x=0.05\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $z=1.5\sim5$)の化合物群から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする項11に記載の電極。

【0019】(13) 項1から12のいずれかに記載の電極を用いた電池。

【0020】(14) 正極集電体上に正極合剤を塗布してなるシート状の正極、負極集電体上に負極合剤を塗布してなるシート状の負極、及び微多孔性のセパレータを巻回してなる非水電解液二次電池であって、該正極と負極は項1~10のいずれかに記載の電極であり、かつ正極合剤付着部の長さ及び幅が、負極合剤の付着部の長さ及び幅より小さいことを特徴とする非水電解液二次電池。

【0021】以下本発明の実施の形態について詳述する。本明細書において、電極合剤層の厚みが厚いとは、厚みの厚い部分において、電極反応に係わる物質(正極では正極活物質、負極ではリチウム等を挿入放出可能な物質)量の多いことを意味する。電極塗布乾燥後のプレ

スにおいて、中央部と端部のプレス圧力を変更することにより端部の厚みを厚くすることもできるが、この場合は電極反応に係わる物質の塗布量そのものは、平均厚みの部分と変わっていないから、本明細書で言う「厚い」厚みを有することにはならない。

【0022】矩形電極は、次のようにして作製することができる。活物質あるいはその前駆体である電極材料の他に導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含む電極合剤を金属箔等の集電体上に設置する。

【0023】電極合剤を集電体上に設置するには、塗布方式や、圧縮成型した合剤のプレス等の方法が用いられる。塗布方式としては、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーゾ法を挙げることができる。

【0024】そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。

【0025】また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、乾燥後の圧縮された状態で、 $1\sim2000 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0026】矩形状の電極は、こうして得られた電極を適宜裁断して得られる。矩形状の電極の合剤層端部の厚みを厚くする方法は、以下のいずれの方法を適用してもよい。端部の厚みを厚くする方法を例示する。

【0027】①機械的に形状を整える方法。例えば合剤層の厚みの均一な部分を電極用に切り出し、端部を除く中央部をグラインダー等で削り取る方法。塗布後乾燥までの間に風圧等により塗布液を端部に寄せる方法等。

【0028】②端部のみを重ね塗りする方法。例えば、厚みの均一な電極の端部に、ストライプ塗布したり、スクリーン印刷する方法。

【0029】③押しだし塗布等のスロットの形状を均一ではなく、端部を大きくし端部の押し出し流量を多くする方法。

【0030】④コーターの着脱時の流量を調整し塗布方向の端部厚みを調節する方法。

【0031】⑤塗布液物性を調節する方法。例えば、チクソトロピーの高い液を用い、間欠塗布時の塗布先端と後端を厚くする方法。

【0032】⑥塗布後、端部を欠き落とし残った部分の境界部に厚い部分を形成する方法。

【0033】⑦段差のある基体上に合剤層を塗布し、段差近傍になだらかな合剤層の傾斜を作り、段差の上段の部分除去する方法。この方法は、後に図1(A)~(C)を参照しながら詳細に説明する。などが挙げられ

る。

【0034】上記の方法の中で、製造工程の容易さと厚み精度の制御の観点からは、上記⑦の方法が好ましい。図1(A)～(C)に、具体的に例示する。図1(A)に示すように、例えば電極の集電体21上に粘着性テープ22を貼り付ける。次に、図1(B)に示すように、その上から電極合剤23を塗布し、乾燥後粘着性テープ22をその上の合剤23と共にはぎ取る。図1(C)に示すように、電極合剤層24は、その平均厚みより厚い部分27を端部に有する。この方法の場合、電極合剤層24の平均厚みより厚い部分27の厚みは、テープ22の厚みにより調節することができる。

【0035】粘着性テープ22は、いわゆるマスキングテープの機能を果たすものであり、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルなどの樹脂材料をテープ状に形成したものである。このテープ22の一方の面には粘着剤層が設けられる。粘着剤としては既に各種のものが知られており、特に制限なく、それらのものを使用することができる。但し、粘着剤は、粘着性テープ22のはぎ取り操作において、長尺状導電性シート21の面から剥がし易いように適当な粘着力を持つことが望ましい。その粘着力としては180度ピールアパート法での測定値として、5～100g/20mmの範囲にあるものが適当である。又、粘着剤は、粘着性テープ22の貼り付け後の長尺状集電体シート21への電極合剤層23の形成時に行われる加熱乾燥工程の加熱温度により、その粘着力が低下するような特性を持つものであることが好ましい。

【0036】図2(A)は、電極の断面図である。集電体21の上に電極合剤層24が塗布されている。電極合剤層24の端部26には、厚みのピーク27がある。ピーク27の厚み d_0 は、電極合剤層24の平均厚みよりも2%～25%厚いことが好ましく、5%～20%厚いことがより好ましい。電極合剤層24の端部26を除く中央部がほぼ均一の厚さであるときには、電極合剤層24の中央部の厚さを平均厚み d に近似することができる。

【0037】厚い部分のピーク位置(最も厚い位置)27と合剤層の端25の位置との距離 L は5mm以内が好ましく、2.5mm以内がより好ましく、1mm以内が特に好ましい。ここで合剤層の端25の位置は、合剤層の平均厚み d の5%の点を言う。合剤層24の端部の裾は、短くても長くてもよい。

【0038】厚い部分の面積は大きすぎないことが望ましい。図2(B)に示すように、電極合剤層24の断面を電極合剤層24の端から垂直に立上り、平均厚みに等しい高さを有する長方形31に近似したとき、端部で長方形31より外側にある合剤層24の部分の面積 S_1 は、端部で長方形31の内側に含まれ、合剤層24のな

い部分の面積 S_2 に対し0.5～5倍が好ましく、0.7～1.5倍がより好ましく、0.8～1.2倍が特に好ましい。

【0039】電極合剤層24の平均厚み d よりも厚い部分は、鋭角な突起部を有さないことが好ましい。先述の粘着テープをはぎ取る方法で形成される端部は突起部を有する場合が多い。突起部は機械的に削り取ることが好ましい。削り取りは、乾燥後の合剤層を削る方式でも、乾燥前の合剤層から掻き取る方式でも良い。

【0040】突起部を有さないときは、図2(B)の面積 S_1 を有する部分を三角形に近似したとき、山の頂の角度が60度以上である場合、もしくは集電体の表面を平面に近似したとき、当該山の頂を形成する2つの辺のうちのいずれかが集電体の表面となす角度が60度以下である場合を指す。ピーク27の厚み d_0 (図2

(A)は、電極合剤層24の平均厚みよりも2%～25%厚く、かつ突起部を有さないことが好ましい。

【0041】厚い部分のピーク部分27の曲率半径は、電極合剤層の平均厚みを d とすると、 d に対して $1/8 \sim 4$ 倍が好ましく、 $1/4 \sim 2$ 倍がより好ましく、 $1/2 \sim 1$ 倍が特に好ましい。

【0042】図2(C)は、電極の平面図である。集電体21の上に電極合剤層24が塗布されている。電極合剤層24の塗布端と集電体21の表面の境界線34は、矩形電極の長手方向32に対し、ほぼ直角の角度 ϕ である。角度 ϕ は $88^\circ \sim 92^\circ$ が好ましい。電極合剤層24の端部は、必ずしも幅方向にわたって全て平均厚み d より厚い必要はなく、厚い部分を散在させてもよい。電極合剤層24の端部は、電極合剤層24の全幅33の少なくとも $1/3$ の幅方向の部分が平均厚み d より厚ければよい。ここで、電極合剤層24の幅とは、電極の長手方向32に対して垂直方向で、かつ集電体21の面上の長さである。

【0043】上記の形状を有する電極は、電池の正極と負極の両方に適用することができる。その場合、正極に対向する負極の面積は正極より大きい構成をとることが好ましい。正極活物質に $LiCoO_2$ を用いた正極を例として、本発明の実施の形態の電極の効果について説明する。充電時には、リチウムイオンは正極から負極に移動する。この時、正極の端部では対向する負極の面積の方が大きいため、正極の中央部に比べて多量のリチウムイオンが負極に向けて移動する。従って、充電時に正極中央部の活物質を $Li_{1-x}CoO_2$ と表すと、正極の端部は $Li_{1-x-d}CoO_2$ となる。 d は、正極の端部から余分に負極へ移動したリチウムの量である。 $LiCoO_2$ のような正極活物質は、リチウムの引き抜き量が多すぎると、結晶構造の崩壊が起こるため、リチウム引き抜き量のばらつきは少ない方が好ましい。どの位の量のリチウムが正極から引き抜かれたかは、正極の電位を調べることによって知ることができる。

【0044】図3は、正極合剤層の端部からの距離に対する正極電位（図の上段）と正極端部形状（図の下段）との関係を示したモデル図である。点線bは合剤層の端部の厚みが平均厚みより小さくなる電極であり、端部ではリチウムが多量に引き抜かれるため、高電位となる。一点鎖線cは、合剤層の端部が厚く、かつ鋭い突起部を有する場合である。正極の端部からのリチウム引き抜き量は、中央の部分より、相対的に少ないため、端部の電位は基準電位より低い。ただし、負極の端部に移動するリチウムイオン量は中央の部分よりも多くなるため、負極にとってはより過酷となり、場合によっては負極にリチウムのデンドライトが発生し、微小短絡の原因となり、好ましくない。実線aは、上記の本発明の実施の一形態の端部を有する場合であり、正極電位は端部から中央部付近まではほぼ平坦な特性を示しており、好ましい。

【0045】図4は、シリンダ型電池の断面図である。電池の形状はシリンダー、角のいずれにも適用できる。電池は、セパレーター10と共に巻回した電極シート8、9を電池缶11に挿入し、電池缶11と負極シート9を電気的に接続し、電解液15を注入し封口して形成する。電池蓋12は正極端子を有し、ガasketを介して電池缶11の上部口に嵌合される。電極シート8は、電池蓋12に電気的に接続される。この時、安全弁14を封口板として用いることができる。更に電池の安全性を保証するためにPTC（正温度係数）素子16を用いるのが好ましい。

【0046】上記の方法により塗布された電極シート（シート状極板）は、矩形型の電極又は電極シートを用いる全ての電池に適用されるが、1例として以下では、リチウムを活物質とする非水二次電池について詳述する。非水二次電池に用いられる正・負極は、上記のエクストルージョン型注液器を用いて、正極合剤あるいは負極合剤を集電体（兼支持体）上に塗設、成形して作ることができる。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料の他、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。電極は、合剤を集電体上に塗設した後、乾燥、脱水、プレスして作製する。

【0047】正極中の活物質は、軽金属を挿入放出できるものであれば良いが、好ましくはリチウム含有遷移金属酸化物であり、更に好ましくは Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xCo_{1-x}Ni_{1-x}O_2$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ 、 $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xMn_2O_3$ 、 $Li_xMn_bCo_{2-b}O_2$ 、 $Li_xMn_bNi_{2-b}O_2$ 、 $Li_xMn_bV_{2-b}O_2$ 、 $Li_xMn_bFe_{1-b}O_2$ （ここで $x=0.05\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $z=1.5\sim5$ ）である。

【0048】以下、本明細書で言う軽金属とは、周期律表第1A族（水素を除く）及び第2A族に属する元素で

あり、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウムであり、特にリチウムであることが好ましい。

【0049】負極中の活物質は、軽金属を挿入放出できるものであれば良いが、好ましくは黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、気相成長黒鉛）、コークス（石炭または石油系）、有機ポリマー焼成物（ポリアクリロニトリルの樹脂または繊維、フラン樹脂、クレゾール樹脂、フェノール樹脂）、メゾフェースピッチ焼成物、金属酸化物、金属カルコゲナイド、リチウム含有遷移金属酸化物及びカルコゲナイドである。

【0050】特に、Ge、Sn、Pb、Bi、Al、Ga、Si、Sbの単独あるいはこれらの組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドが好ましい。更に、これらに網目形成剤として知られている SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 などを加えて非晶質化させたものが特に好ましい。これらは化学量論組成のものであっても、不定比化合物であって良い。

【0051】これらの化合物の好ましい例として以下のものを上げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0052】 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ 、 PbO 、 SiO 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Li_2SiO_3 、 $Li_4Si_2O_7$ 、 Li_2GeO_3 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.85}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.83}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.28}$ 、 $SnAl_{0.5}B_{0.4}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.34}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}$ 、 $SnSi_{0.5}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}O_{4.30}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ba_{0.2}O_{2.95}$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{3.2}$ 、 $Sn_{0.9}Mn_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.9}Fe_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.3}Ge_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.2}Mn_{0.8}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}$

【0053】さらに負極材料は、軽金属、特にリチウムを挿入して用いることができる。リチウムの挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。

【0054】負極材料へのリチウム挿入量は、リチウムの析出電位に近似するまででよいが、上記の好ましい負極材料当たり50～700モル%が好ましい。特に100～600モル%が好ましい。

【0055】正極及び負極中の導電剤は、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェ

ンブラック、炭素繊維や金属粉、金属繊維やポリフェニレン誘導体であり、特にグラファイト、アセチレンブラックが好ましい。

【0056】正極及び負極中の結着剤は、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、澱粉、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR (styrene-butadiene-rubber)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体 (EPDM: ethylene-propylene-diene methylene linkage)、スルホン化EPDM、フッ素ゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシドであり、特にポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらは、粒子サイズが1ミクロン以下の水分散ラテックスとして使用するとより好ましい。

【0057】正極及び負極の支持体即ち集電体は、材質として、正極にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極には銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、形態としては、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0058】セパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン(登録商標)の混合体、ポリエチレンとテフロン(登録商標)の混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1μm、厚みが5~50μmの微孔性フィルムが好ましい。

【0059】電解液は、有機溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスフォキシド、ジオキソラン、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、アセトニトリル、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、磷酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロ誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロ

パンサルTONの少なくとも1種以上を混合したもの、また電解質として、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムの1種以上の塩を溶解したものが好ましい。特にプロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタン及び/あるいはジエチルカーボネートとの混合溶媒に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、及び/あるいは LiPF_6 を溶解したものが好ましく、特に、少なくともエチレンカーボネートと LiPF_6 を含むことが好ましい。

【0060】有底電池外装缶は、材質として、ニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板 (SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等)、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板 (同上)、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。

【0061】ガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0062】電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0063】電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路 (各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路) を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路 (DC-DCコンバータ等) を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに

電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0064】電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、使い捨てカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0065】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0066】〔実施例1〕正極は、活物質として LiCoO_2 （87重量部）を用い、導電剤として鱗片状黒鉛（6重量部）とアセチレンブラック（3重量部）を、結*

正極の膜厚と端部の形状

正極番号	端部を除く膜厚(d)	端部の膜厚(d0)	ピーク位置までの距離(L)	S1/S2比	ピーク近傍の曲率半径
C-1	250 μm	250 μm	-----	--	---
C-2	250 μm	290 μm	0.5mm	2	突起有
C-3	250 μm	290 μm	1.0mm	1.0	5d
C-4	250 μm	290 μm	0.5mm	1.0	2d
C-5	250 μm	290 μm	0.5mm	2	2d
C-6	250 μm	290 μm	1.0mm	3	2d
C-7	250 μm	290 μm	2.0mm	4.5	3d
C-8	250 μm	290 μm	0.2mm	2	2d
C-9	250 μm	270 μm	0.2mm	2	2d
C-10	250 μm	290 μm	0.2mm	0.8	4d
C-11	250 μm	320 μm	0.5mm	2	1.5d

【0068】負極は、一酸化錫（73.3重量部）、二酸化珪素（19.5重量部）、酸化マグネシウム（3.5重量部）、酸化ほう素（3.7重量部）を乾式混合し、アルゴン雰囲気下で10時間（1200℃）焼成した後、冷却して粉碎して得た平均粒径4.5 μm の $\text{SnSi}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ を負極材料として用いた。上記の負極材料（88重量部）と、導電剤として

* 着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物（3重量部）とポリアクリル酸ナトリウム（1重量部）を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーをアルミニウム箔（集電体：厚さ20 μm ）の両面にエクストルージョン法により塗布し、この塗布物を乾燥した後、カレンダープレス機により圧縮成形、裁断して、幅56mm長さ400mmで厚さが250 μm の帯状の正極（C-1）を得た。本発明の実施の一形態の端部形状を作製するため、塗布前のアルミニウム箔（集電体）長手方向とは直角方向にポリプロピレン製の粘着テープ（厚み20 μm ～50 μm ）を電極端部の位置に貼り付け、塗布乾燥後テープを剥がし、グラインダーで物理的に形状を整えた後プレスした。得られた正極C-2～C-10の端部の形状は〔表1〕に示した通りである。

【0067】

【表1】

片状黒鉛（6重量部）、結着剤としてポリフッ化ビリニデンの水分散物（4重量部）とカルボキシメチルセルロース（1重量部）及び酢酸リチウム（1重量部）を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを銅箔（集電体：厚さ18 μm ）の両面にエクストルージョン法により塗布し、正極と同様、乾燥、圧縮成形、裁断して、幅58mm長さ440mmで厚さ78 μm の帯状の

負極(A-1)を得た。

【0069】裁断の前に、低湿度雰囲気中(露点:-50℃)で、上記で得られた正極C-1と負極A-1を脱水乾燥(遠赤外線ヒーター、200~250℃、2時間)した。その後負極シートの未塗布部にはニッケル製のリード板を超音波溶接した。さらに、正極シートの厚み20μmのアルミニウム集電体の露出部にリード板を超音波溶接した。リードの溶接部分には、基材がポリイミドでシリコン系粘着材を用いた粘着テープを貼って保護した。図4に示すように、得られたリード付きの正極シート(8)、微多孔性ポリエチレンフィルムセパレーター(10)、負極シート(9)を用い、巻回機で巻回した。

【0070】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(11)に収納した。電解質(15)として、LiPF₆とLiBF₄を1リットル当たり各々0.9、0.1mol含有し、溶媒がエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルプロピオネートの容量比が2:4:3:1である混合液を電池缶(11)に注入した。正極端子を有する電池蓋(12)をガスケット(13)を介してかしめて円筒型電池を作製した。なお、正極端子(12)は正極シート(8)と、電池缶(11)は負極シート(9)とあらかじめリード端子により電氣的に接続した。(14)は安全弁である。以上の方法により、電池D-1を作製した。

【0071】上記〔表1〕の正極C-2~C-11及び負極A-1を用いて、電池D-1と同様にして電池D-2~D-11を作製した。これらの電池を用い、4.3Vまで充電した後、50℃で1ヶ月保存した。保存後、2.7Vまで充電した。この時の放電容量を次の〔表2〕に示した。放電容量は電池D-5に対する相対値で示した。

【0072】

〔表2〕

電池の性能

電池の 番 号	正極の 番 号	放電容量 相対値
D-1	C-1	60
D-2	C-2	87
D-3	C-3	91
D-4	C-4	96
D-5	C-5	100
D-6	C-6	99
D-7	C-7	97
D-8	C-8	99
D-9	C-9	96
D-10	C-10	94
D-11	C-11	75

【0073】本実施例の電極を用いた電池は、比較例の電池に比べて、サイクル特性が向上していることが確認された。

【0074】電池D-1に用いた正極C-1は、合剤層の端部を除く膜厚dと端部の膜厚d0が共に250μmであり、膜厚が均一である。電池D-2~D-11に用いた正極C-2~C-11は、合剤層の端部の膜厚d0が端部を除く膜厚dより厚い。電池D-2~D-11は、電池D-1に比べ、放電容量が大きい。端部の膜厚d0が端部を除く膜厚(合剤層の平均厚み)dより厚い方が、放電容量が大きく好ましい。

【0075】電池D-11に用いた正極C-11は、他の電池D-2~D-10に比べ、端部の膜厚d0(320μm)が端部を除く膜厚d(250μm)よりも厚く(28%厚い)、放電容量が小さい。端部の膜厚d0が端部を除く膜厚(合剤層の平均厚み)dよりも2%~25%厚い電池D-2~D-10は、放電容量が大きく好ましい。端部の膜厚d0は、端部を除く膜厚dよりも2%~25%厚く、かつ突起部を有さないことが好ましい。

【0076】電池D-3に用いた正極C-3は、ピーク位置までの距離Lが10mmであり、他の電池D-4~D-10に比べ、距離Lが大きい。距離Lが大きい電池

D-3は、他の電池D-4～D-10に比べ、放電容量が小さく、好ましくない。距離Lが5mm以内である電池D-4～D-10は、放電容量が大きく、好ましい。

【0077】図2(B)に示した面積をそれぞれS1とS2とすると、S1/S2の大きさにより電池の性能が異なる。S1/S2が10である電池D-4は、S1/S2が2である電池D-5よりも放電容量が小さい。S1/S2が0.5～5である電池は放電容量が大きく、好ましい。

【0078】電池D-2に用いた正極C-2は、他の電池D-3～D-10と異なり、端部に突起を有する（曲率半径が小さい）。電池D-3～D-10は、端部のピーク近傍の曲率半径が大きい。突起を有する電池D-2は、他の電池D-3～D-10に比べ、放電容量が小さく、好ましくない。また、曲率半径が大きすぎる（5d）電池D-3は他の電池D-4～D-10に比べ、放電容量が小さく、好ましくない。ピーク近傍の曲率半径が端部を除く膜厚（合剤層の平均厚み）dの1/8～4倍である電池D-4～D-10は、放電容量が大きく、好ましい。

【0079】

【発明の効果】本発明のように電極合剤層の端部を厚くし、突起部を有さない電極を用いると、優れた充放電サ＊

＊イクル特性、高い生産性を有する非水二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電極の製造方法を示す図である。

【図2】図2(A)、(B)は、電極の断面図であり、図2(C)は電極の平面図である。

【図3】正極合剤層の端部から距離に対する、正極電位と正極端部の形状を示す図である。

【図4】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

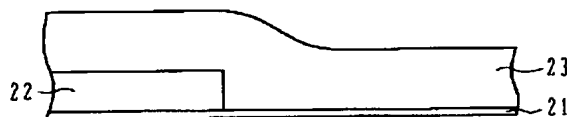
- 8 正極シート
- 9 負極シート
- 10 セパレーター
- 11 電池缶
- 12 電池蓋
- 13 ガスケット
- 14 安全弁
- 15 電解液
- 16 PTC素子
- 20 16 PTC素子
- 21 集電体
- 22 テープ
- 24、24 合剤層

【図1】

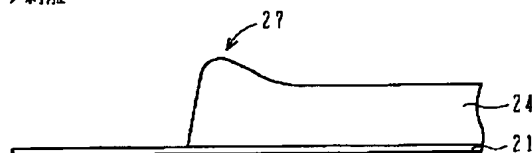
(A) テープ貼付



(B) 電極合剤塗布、乾燥

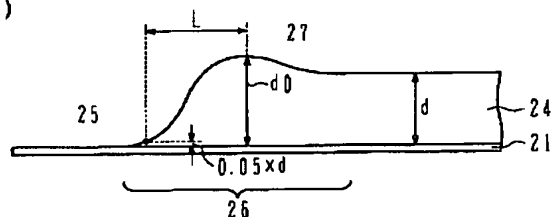


(C) テープ剥離

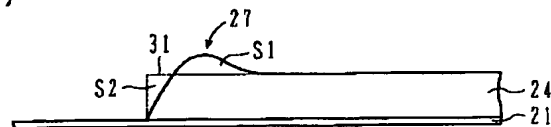


【図2】

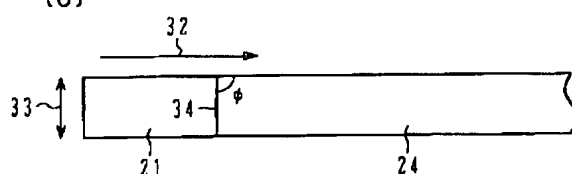
(A)



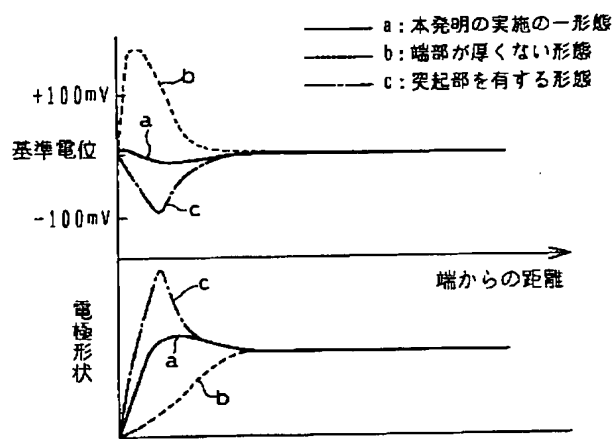
(B)



(C)



【図3】



【図4】

